

逐次二軸延伸ポリエチレンフィルム (BOPE) の製造技術

Sequential Biaxial Stretching Technology for Polyethylene Film



博士(工学) 申崎 義幸
Dr. Yoshiyuki kushizaki



中村 素惟
Motoi Nakamura



時田 多喜人
Takito Tokita



貞金 徹平
Teppei Sadakane



二宮 俊幸
Toshiyuki Ninomiya

要 旨

ポリエチレン (PE) はガラス転移温度が低く、冷蔵食品の包装に用いても低温脆化しない特性を有している。ただ、PE は結晶化速度が速いため、予熱・冷却を繰り返す逐次二軸延伸では破断のリスクが高く成形が困難な原料とされる。本研究では、逐次二軸延伸法にて二軸延伸ポリエチレン (BOPE) フィルムを安定して成形する技術開発を行った。その結果、安定した巻取を達成し、さらに透明性や引張強度、水蒸気透過率ともに良好な物性を得ることが確認できた。

— Synopsis —

Polyethylene (PE) has a low glass transition temperature and has the property of not becoming low temperature embrittlement even when used for packaging refrigerated foods. However, since PE has a high crystallization rate, it is considered to be a raw material that is difficult to mold due to a high risk of breakage in successive biaxial stretching in which preheating and cooling are repeated. In this study, we have developed a technique for stably molding a biaxial orientated polyethylene (BOPE) film by a sequential biaxial stretching process. As a result, it was confirmed that stable winding was achieved and that good physical properties such as transparency, tensile strength and water vapor transmittance were obtained.

1. 緒 言

プラスチックは軽量な上に生産性に優れ、耐久性が高くかつ安価であることから年々需要を広げ、現在では全世界の生産量が年間約4億トンにも達している⁽¹⁾。このうち、生産されるプラスチック製品の4割近くが包装用途フィルムであり⁽²⁾、中国や韓国をはじめアジアの新

興国でも大量に消費されている。包装フィルムとして代表的な原料として、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン(PE)が挙げられる。これらの樹脂の中でPEはガラス転移温度が -75°C と最も低く、低温脆性がなく突刺強度も良好なため、冷凍食品の包装への適用が容易となり、食品の長期保存や長距離輸送用途に多く適用される。PEはこの

ような優れた特徴を有する樹脂であるが、結晶化速度が高いため、インレーション成形や無延伸キャスト成形などでフィルム化されることが多い。一方で、PEの結晶化度の高さを利用し逐次二軸延伸手法で成形すると、インレーション成形フィルムよりも衝撃強度や引張弾性率が2倍、突刺強度および引張強度が3倍にも向上するとの報告がある⁽³⁾。この延伸手法が汎用的になれば、薄膜化とパッケージの簡素化も可能となり、製品コストの低減に寄与できる。また、環境側面からも包装フィルムの単一原料化(モノマテリアル化)はリサイクル性を考慮すると多大なメリットがあるため、現在主流となっている複数原料の貼り合わせから単一原料化への技術改善も期待できる。

以上の背景から、PEの逐次二軸延伸成形法の試行により結晶化を制御しつつ連続的に成膜するプロセス条件の検討を行い、また成形したサンプルフィルムの物性を評価したので報告する。

2. BOPE 用逐次二軸延伸装置

メタロセン触媒を使用して重合された直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)は透明性が高く、食品包装への用途拡大が期待されている。LLDPEの原料物性は、最終製品の要求仕様によって異なるものの、概してMFRが2.0～3.5g/10min (JIS K7210-1)、密度は920～930kg/m³、融点が114～120℃程度である。

図1にBOPE用逐次二軸延伸のプロセス概略を示す。この装置は、押出機、Tダイ、キャスト、縦延伸(MD延伸)延伸、横延伸(TD延伸)および巻取機から構成さ

れ、最終厚みが15～30μmのフィルムが成形される。以下に各装置の特徴を述べる。

2.1 押出機

PEフィルムは、コア層にリサイクル原料とアンチブロッキング剤、スキン層にバージン原料を用いた2種3層の構成で成形することが多い。この場合、一般的にコア層の主押出機には二軸押出機が、スキン層の副押出機には単軸押出機が用いられ、コア層の積層比率を比較的高くしたフィルムを成形する。それぞれの押出機から吐出された樹脂は、Tダイ内で合流し多層化する機構となっている。安定した押出のためには、スクリュ選定やTダイ流路が重要になるが、それらを設計するには樹脂の流動特性を把握する必要がある。図2(a)にLLDPEの粘度を、図2(b)に比較のために二軸延伸PP(BOPP)グレードの原料の粘度を示す。なお、粘度の測定にはキャピラリーレオメーター((株)東洋精機製作所社製CAPIROGRAPH B1)を用い、せん断ひずみは測定データにRabinowitch補正を施し、壁面せん断応力は異なるノズルを用いた測定データからBagley補正を施した。図から、LLDPEはPPと比較してせん断速度の増加による粘度低下(Shear-thinning性)が少ないだけでなく、押出機の成形温度域での粘度も高いことがわかる。それゆえ、可塑化時に過度な混練エネルギーを樹脂に加えると、せん断発熱が過度に生じゲル化や樹脂ヤケに繋がる恐れがある。これらの不良は、フィルムの外観不良や強度と水蒸気バリア性の低下要因となるため、押出機内でのせん断発熱を抑え、なおかつ低温でLLDPEを吐出可能なスクリュを選定する必要がある。

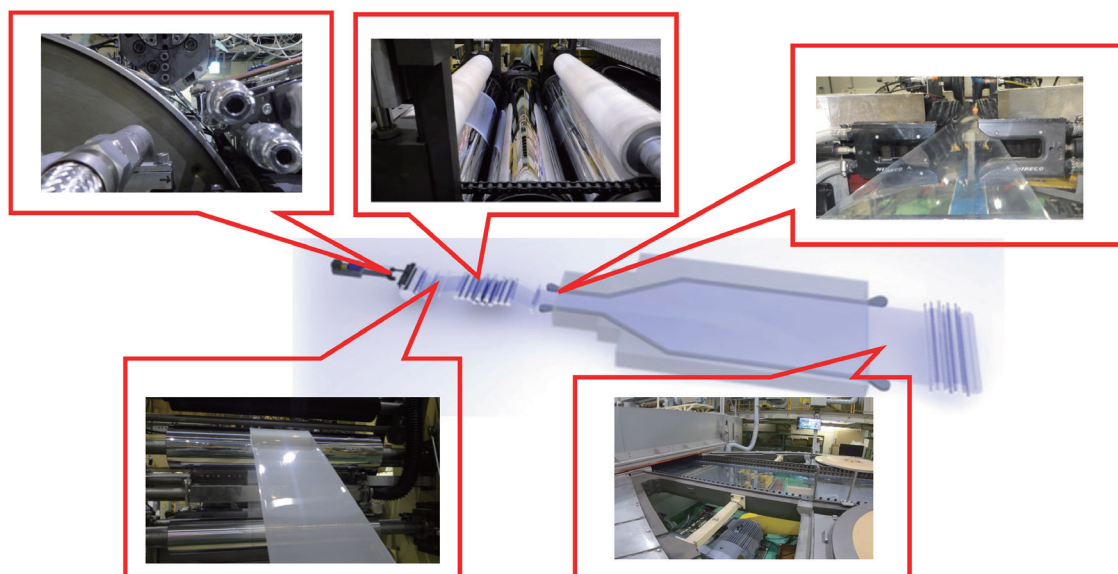


図1 BOPE 二軸延伸プロセスの概略

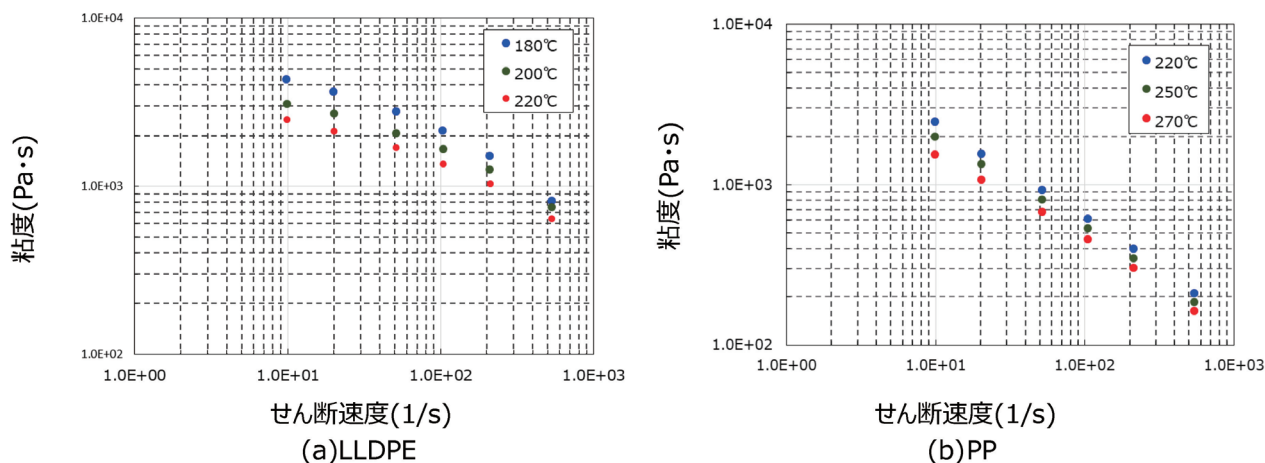


図2 粘度データの比較

2.2 Tダイ

熔融PE樹脂がTダイから吐出した直後に注意すべき点は、シャークスキンとネックインである。シャークスキンは樹脂表面がサメ肌状に荒れる現象であり、最終的にはフィルム外観不良の原因となる。シャークスキンの発生には、Tダイリップでのスティック・スリップ現象⁽⁴⁾や吐出後の伸長による熔融破壊⁽⁵⁾など様々な要因が影響していることが報告されている。この発生境界を定量的に判断する基準として、ダイ壁面でシャークスキンが生じる臨界せん断応力を定義する手法が提案されている⁽⁶⁾。今回はこの手法を参考にし、キャピラリーレオメーターを用いて220℃の温度下で流動特性(せん断ひずみと壁面のせん断応力との関係)と吐出した押出サンプルの形態観察を行うことで、臨界せん断応力の決定を試みた。図3に、実験結果から得られたせん断速度

とせん断応力の関係をプロットし、同時にその際の吐出サンプルの表面状態を顕微鏡観察した結果を示す。図から、シャークスキンが明確に生じているのはせん断応力380kPa以上であることがわかった。これから、やや安全性を考慮しLLDPEの臨界せん断応力を350kPaと定義した。フィルム成形時にTダイリップ壁面へ加わる壁面せん断応力 τ は、流量 Q (m^3/s)、粘度 η ($Pa \cdot s$)、Tダイリップ長さ L (m)とリップ間隙 B (m)から次式で算出できるため、シャークスキンを回避するためにTダイリップ間隙 B を適切に設定することが可能である。

$$\tau = 6Q\eta / LB^2 \quad (1)$$

一方で、シャークスキン抑制のためにTダイリップ間隙を広くすると、吐出樹脂の線速とキャストロールの回転速度との比であるドラフト比が高くなる。この場合、

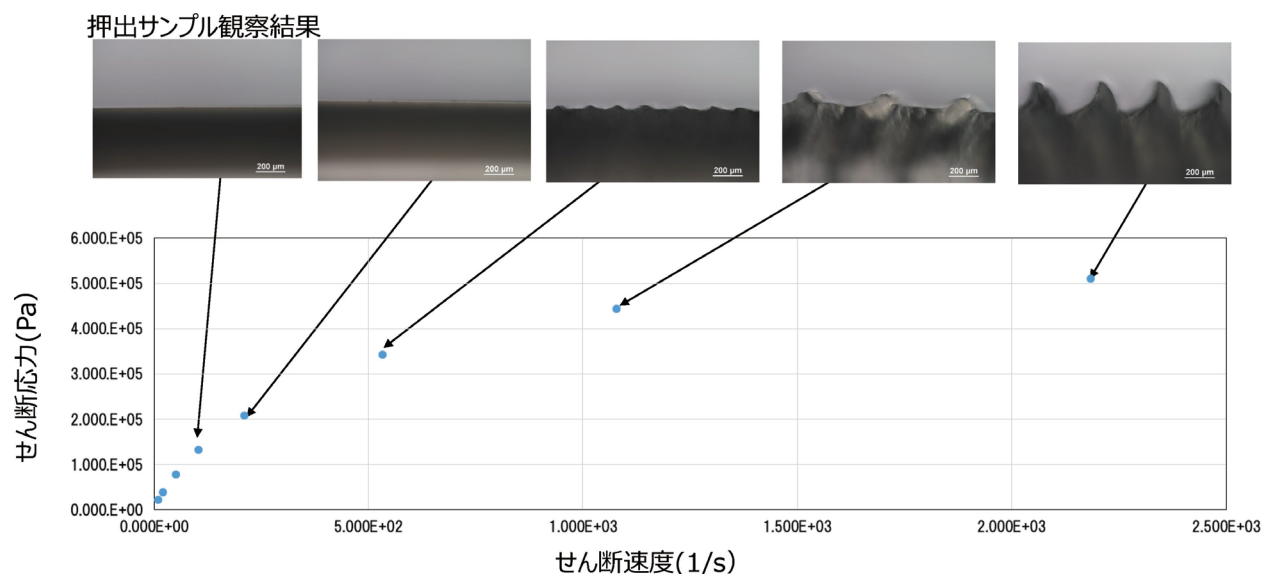


図3 シャークスキン発生の臨界せん断応力の測定 (温度条件 220℃)

ネックインが大きくなりシート幅が狭まるとともに、シート両端の厚みが中央に比べて極端に厚くなり、耳高な原反となる(図4)。耳高は、キャストロールへの密着性を損なうだけでなく、端部の冷却不足により局所的に結晶化度が高まる。そうすると、次工程のMD延伸でのムラにつながるだけでなく、TD延伸時にも引き残しが生じる恐れがある。この対策として、耳高抑制Tダイが有効である。図5(a)に通常のTダイと耳高抑制Tダイの吐出後の幅方向の流量分布を示し、図5(b)にそれぞれのキャスト後の原反厚み分布を示している。耳高抑制Tダイは、ネックインの影響を受ける端部の流路を狭め、通常のTダイよりも端部の流量を抑制している。そのため、耳高抑制ダイのキャスト後の厚み分布は、通常のTダイと異なりネックインが大きい場合でもより均一な厚み分布となる⁽⁷⁾。

2.3 キャスト工程

図6にキャスト工程の概略を示す。Tダイから吐出された樹脂は、エアナイフによりキャストロールに密着される。キャストロールに密着した樹脂はそのまま水槽

の中に搬送され冷却を促進する。水槽内にはウォーターシャワーが設置され、冷却水の熱伝達効率を高める機構となっている。

キャスト工程では、キャストロールとシートとの密着性確保と最適な冷却速度により、原反の結晶化を抑えることが重要である。冷却速度については、樹脂により結晶化速度が異なるので、解析を用いて予め条件検討を行う。図7に、キャスト工程での原反のキャスト面、中央、反

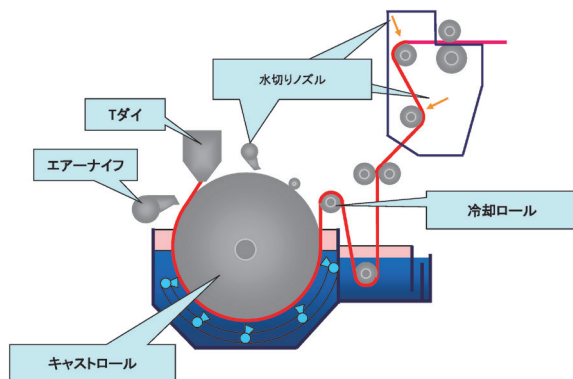


図6 キャスト装置

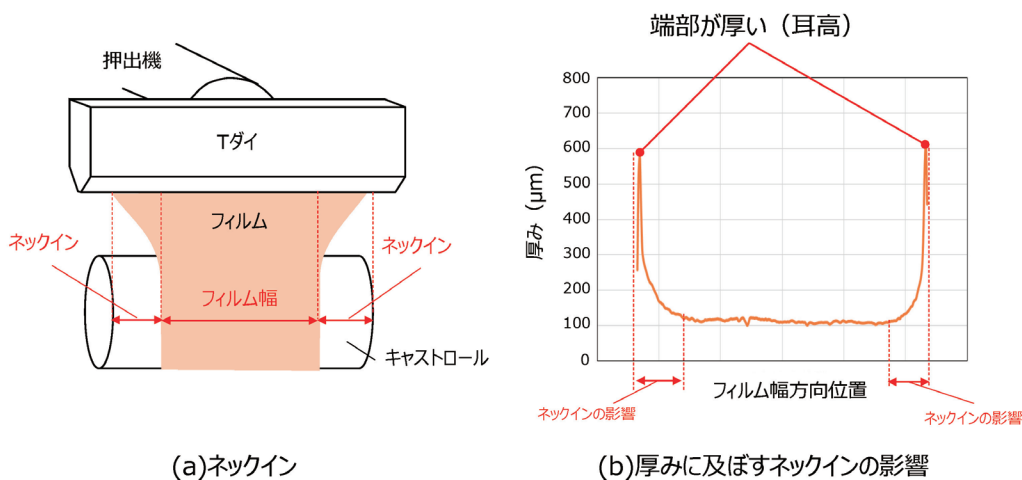


図4 ネックインとフィルム厚み

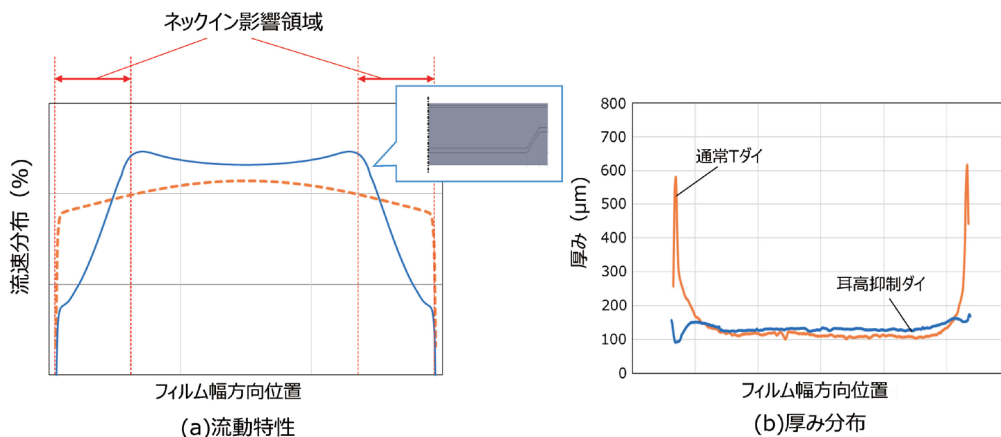


図5 耳高抑制ダイ

キャスト面の樹脂の温度履歴の解析結果を示す。図中 (a)は原反厚みが1mmの場合、(b)は原反厚みが2mmの場合を示す。図から、キャスト面や反キャスト面は温度低下が速いものの、中央部は温度の低下が遅いことがわかる。また、中央部は時間が経過しても一定温度で維持されるプラトー領域が確認され、この現象は原反厚み1mmよりも2mmの方が顕著に認められる。このプラトー領域は、結晶化する際の潜熱と冷却が釣り合った状態であり、この状態が長く維持されると、樹脂の結晶化が進行する。一方で、プラトー領域を短くするためにキャストロール温度を急激に下げると、原反が急激に固化しロールとの密着性が失われることになり、結果的に冷却効率の低下に繋がる。LLDPEは半溶融状態の際にロールとの密着性が最も良好となる。シートが厚い場合は、キャスト面と反キャスト面での冷却速度の差にも注意が必要で、この温度差が大きいと原反がカールする。これら要因を考慮し最適な冷却条件を見出すためには数値解析が有用であり、それによりキャスト後の原反の結晶化度を適切に制御することが可能である。

図8に、密度(グレード)の異なるLLDPEを厚み1mmでキャスト成形し、原反の結晶化度を算出した結果を示す。結晶化度の算出は、示差走査熱量計(株式会社PerkinElmer製DSC8500)を用いて原反の融解エネルギー ΔH を測定し、PEが完全に結晶化した際の融解エネルギー 286.6J/g ⁽⁸⁾との比から求めた。一般的に、密度が高いLLDPEの方が分岐は少なく結晶化しやすくなるため冷却速度の制御が難しくなるが、事前に解析検討することで、いずれの密度の場合でも延伸の目安となる結晶化度を40%以下に抑えることができた。

2.4 MDおよびTD延伸

MD延伸では、BOPPと同様に内部の熱媒体により所定温度に設定された複数のロールにて延伸を行う。TD延伸は、樹脂両端をクリップで把持し、所定の温度に保たれたオープンに搬送し幅方向に拡幅することで延伸を

行う。所望のフィルム物性を出すためにはMDとTDの延伸条件のプロセスバランスが必要であるが、大きな装置での条件の追い込みは莫大な時間とコストを要する。そのため、図9に示す卓上二軸延伸機により事前に延伸条件の把握を行った。表1に、密度の異なるLLDPE原料をキャスト成形し(A~Eサンプル)、そのサンプルの延伸特性評価を行った結果を示す。試験では、延伸温度を1℃刻みで変更した延伸を行い、サンプルの観察を行った。表中に表示した○は、破断することなく所定の

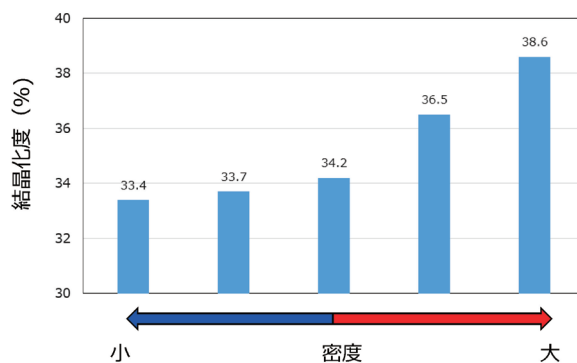


図8 キャスト後のLLDPE結晶化度の比較

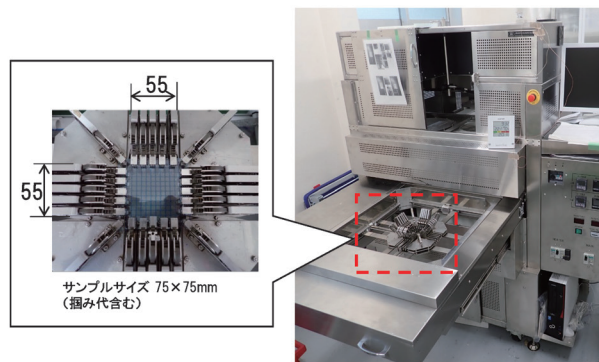


図9 卓上二軸延伸機

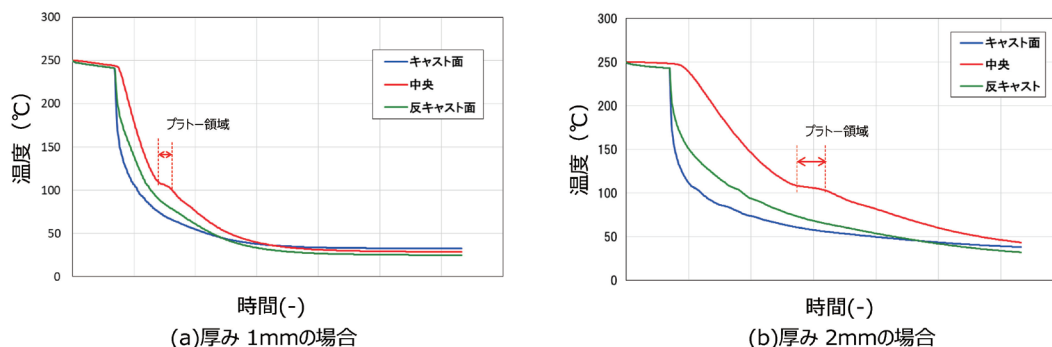


図7 キャスト工程中のフィルム温度の予測

逐次二軸延伸ポリエチレンフィルム (BOPE) の製造技術

倍率まで延伸できた条件、×は所定の倍率に至らず破断した条件、×_mは所定の倍率に至らず溶融した条件を示している。図より、密度の高いサンプルの方が延伸可能な温度範囲が高温側にシフトしていることがわかる。これは、密度が高い、つまり分子量が高いほどキャスト工程での結晶化度が高まり、樹脂が軟化する温度と融点が高くなったためと推察される。

フィルム破断もなく安定した巻取フィルムを得ることができた。成膜したサンプルは低ヘイズで透明性が高く、引張強度も比較的高く、かつ水蒸気透過率が低い物性が得られたことが確認できた。

2.5 巻取機およびサンプルフィルム物性の評価

巻取機は最終フィルム品質が決定される重要な工程である。中でも、高速での巻取の安定性や巻替え動作での製品ロス対策は重要な課題である。当社は、2020年10月にニチュマシナリー(株)を吸収合併したことで、これまで知見が乏しかった巻取装置の技術強化が図られ、開発・設計・サービス体制がより強固なものになった。これにより、安定した巻取が困難だったBOPEフィルムに対しても設備と条件の最適化が比較的容易となり、安定的なBOPEサンプルを得ることが可能となった。

図10にテストにて成形したBOPEサンプルを示し、表2にサンプルの物性を示す。テストでは押出・キャスト・各種延伸条件を最適に設定することができたため

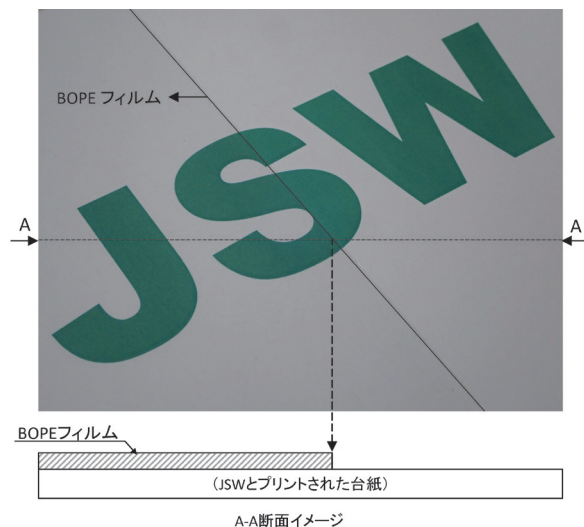


図10 サンプルフィルムの透明性

表1 延伸可能な温度範囲 (単位: °C)

サンプル	温度 (°C)									
	-4	-3	-2	-1	基準温度	+1	+2	+3	+4	+5
A	×	○	○	○	○	○	×			
B	×	×	○	○	○	○	×			
C	×	×	○	○	○	○	○	×		
D	×	×	×	○	○	○	○	○	×	
E	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×

○: 所定倍率まで延伸成功
 ×: 所定の倍率に至るまでに破断
 ×_m: 所定の倍率に至るまでに溶融

表2 BOPEフィルム物性評価結果

厚み (μm)	厚み精度 (%)	最小引張強度MD*1 (MPa)	最小引張強度TD*1 (MPa)	Haze*2 (%)	水蒸気透過係数*3 (g・mm/m ² /24h)
15	4	60	155	1.50	0.18

*1 測定手法: ASTM B882 *2 測定手法: ASTM D1003 *3 測定手法: JIS K7129-2:2019

注意: 本表の数値は、弊社における代表的な測定値であり保証値ではありません

3. 結 言

透明性の高い包装用 PE フィルムを得るための逐次二軸延伸法のニーズに応えるため、安定的に成膜可能なプロセス条件を見出した上で試作試験を行った。その結果、物性が良好かつ安定したフィルムを巻き取ることができた。今後は、蓄積された技術ノウハウを活用し、様々なグレードの LLDPE の成膜に挑戦するとともに、お客様の様々な要望に応えるためにより最適な成形装置へと完成度を高めていく所存である。

参 考 文 献

- (1) R.Geter, J.jambeck, and K.Law: "Production, use, and fate of all plastics ever made", Science Advances, Vol.3 (2017) No.7, pp. 1-5
- (2) 金井 俊孝: "機能性押出成形品の開発動向", 成形加工, Vol.29 (2017) No.4, pp. 104-115
- (3) 村山 亜希, 社 暁黎: "サステナブルなパッケージソリューション", 工業材料, Vol.68 (2020) No.10, pp. 28-33
- (4) El Kissi, J-M Piau, and F Toussaint: "Sharkskin and cracking of polymer melt extrudates", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol.68 (1997) No.2, pp. 271-290
- (5) Cogswell, F. N.: "Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies", J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol.2 (1977) No.1, pp. 37-47
- (6) 米谷 秀雄, 北嶋 英俊, 松村 卓美, 菅 貴紀, 金井 俊孝: "粘弾性流体の不安定流動に関する可視化および解析", 成形加工, Vol.19 (2007) No.2, pp. 118-125
- (7) "耳高抑制 T ダイの紹介", 日本製鋼所技報, No.70 (2019), p. 81
- (8) 片山 健一: 新化学実験講座 (19)、高分子化学 [II]、日本化学会編, "結晶化", p. 785, 丸善 (1978)